

MANUFACTURE OF HIGH-DUCTILITY AND HIGHLY CORROSION-RESISTANT ZIRCONIUM-BASE ALLOY MEMBER AND THE MEMBER

No. Publication (Sec.) : JP62182258
Date de publication : 1987-08-10
Inventeur : YOSHIDA SUMI; others: 04
Déposant : HITACHI LTD
Numéro original : ☐ JP62182258
No. d'enregistrement : JP19860023835 19860207
No. de priorité :
Classification IPC : C22F1/18
Classification EC :
Brevets correspondants :

Abrégé

PURPOSE: To manufacture a Zr-base alloy member having high ductility and high corrosion resistance, by subjecting a Zr-base alloy containing Nb, Sn, Fe, and O to specific solution heat treatment, to cold working, and to specific aging treatment to form a specific metallic structure.

CONSTITUTION: The Zr-base alloy material containing, by weight, 0.2-5.0% Nb, 0.5-3% Sn, 0.1-2.0% Fe, and 500-2,000ppm O is subjected to solution heat treatment by rapidly cooling from the temp. range of an (alpha+beta)- or alpha-phase. The material then is subjected to cold working at a draft of at least $\geq 15\%$ and to aging treatment at and above the recrystallization temp. in the alpha-phase temp. range. In this way, the material is formed into the metallic structure consisting of granular recrystallization structure and fine precipitates and free from residual structure of martensitic or Widmanstaetten state, so that Zr-base alloy member free of nodular corrosion and having high strength and high ductility can be obtained.

Données fournies par la base d'esp@cenet - I2

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-182258

⑪ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和62年(1987)8月10日

C 22 F 1/18

E-6793-4K

審査請求 未請求 発明の数 2 (全6頁)

⑭ 発明の名称 高延性高耐食ジルコニウム基合金部材の製造法及びその部材

⑮ 特 願 昭61-23835

⑯ 出 願 昭61(1986)2月7日

⑰ 発 明 者	吉 田	寿 美	日立市久慈町4026番地	株式会社日立製作所日立研究所内
⑰ 発 明 者	高 瀬	登 雄	日立市久慈町4026番地	株式会社日立製作所日立研究所内
⑰ 発 明 者	稲 垣	正 寿	日立市久慈町4026番地	株式会社日立製作所日立研究所内
⑰ 発 明 者	国 谷	治 郎	日立市久慈町4026番地	株式会社日立製作所日立研究所内
⑰ 発 明 者	松 本	俊 博	日立市幸町3丁目1番1号	株式会社日立製作所日立工場内
⑰ 出 願 人	株式会社日立製作所		東京都千代田区神田駿河台4丁目6番地	
⑰ 代 理 人	弁理士 小川 勝男		外2名	

明 細 書

1. 発明の名称

高延性高耐食ジルコニウム基合金部材の製造法
及びその部材

2. 特許請求の範囲

1. ニオブ、ズル、鉄及び酸素を含むジルコニウム基合金部材の製造法において、 $(\alpha + \beta)$ 相温度範囲又は β 相温度範囲から急冷する溶体化処理の後、冷間加工を行い、次いで α 相温度範囲での時効処理を施すことにより、マルテンサイト状又はウィドマンステッテン状の残留組織を含まない粒状再結晶組織と微細析出物とから成る金属組織とすることを特徴とする高延性高耐食ジルコニウム基合金部材の製造法。
2. 特許請求の範囲第1項において、Nb 0.2~5.0wt%、Sn 0.5~3wt%、Fe 0.1~2.0wt%、0:500~2000 μ mの合金組成であることを特徴とする高延性高耐食ジルコニウム基合金部材の製造法。
3. 特許請求の範囲第1項において、溶体化処理後の冷間加工度が少なくとも15%以上あり、

またその後の時効処理温度が再結晶温度以上であることを特徴とする高延性高耐食ジルコニウム基合金部材の製造法。

4. ジルコニウム基合金部材が、燃料被覆管、燃料スペーサ、燃料チャネルボックスであることを特徴とする高延性高耐食ジルコニウム基合金部材。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、軽水炉用燃料集合体を構成するジルコニウム基合金部材の製造法及びその部材に関する。

〔従来の技術〕

ジルコニウム基合金は、優れた耐食性と小さい中性子吸収断面積とを有しているため、原子炉燃料集合体を構成する燃料被覆管、ウオータロッド、チャネルボックス、スペーサ等々に使用されている。これら用途に使用されるジルコニウム基合金としては、ジルカロイ-2 (Sn: 1.2~1.7wt%、Fe: 0.07~0.2wt%、Cr: 0.05~0.15wt%、

特開昭62-182258(2)

Ni: 0.03~0.08wt%, O: 900~1400ppm, 残Zr), ジルカロイ-4 (Sn: 1.2~1.70wt%, Fe: 0.18~0.24wt%, Cr: 0.07~0.13wt%, O: 1000~1600ppm, 残Zr), Zr-2.5wt% Nb合金, Zr-3.5wt% Sn-0.8wt% Mo-0.8wt% Nb合金, Zr-1wt% Sn-1wt% Nb-0.5wt% Fe合金等がある。

ジルカロイと呼ばれるZr-Sn-Fe-Cr-(Ni)合金は、沸騰水型原子炉中で長時間使用されると丘疹状の局部腐食(以後ノジュラ腐食と記す)が発生する。ノジュラ腐食とは、局部的に酸化が加速されたものであり他の部分よりも厚い酸化膜が形成されている。ノジュラ腐食の発生は部材の健全部の肉厚を減少させると共に、腐食に伴って発生した水素が部材に吸収されるので強度低下の原因となる。厚膜化した酸化膜は剝離しやすく、放射化したこれら剝離酸化物が原子炉々心底部等に集積することは好しくない。また、厚膜化した酸化膜が燃料被覆管表面に形成されると熱伝達係数が低下し局部的に過熱され原子炉の運転に

支障をきたす場合もある。

Zr-Nb合金は、約1.5wt%のNb添加によりジルカロイより強度は高くなる。前記ノジュラ腐食は発生しないが、白色のジェネラルコロージョン(General Corrosion)が発生し厚い酸化膜が形成される。特に、中性子の照射量の少ない部分及び溶接部でこの傾向が顕著である。燃料被覆管、スベース、チャンネルボックス等の各部材はいずれも溶接部を有し、沸水炉中で使用するには上記白色腐食の発生を防止する必要がある。

Zr-Sn-Nb-Fe合金は、前記白色全面腐食の発生はほとんどないが、強度はジルカロイと同等である。

高強度Zr-Nb合金(例えばZr-2.5wt% Nb合金)は、通常、重水炉圧力管材料として用いられており、($\alpha + \beta$)相あるいは β 相温度範囲より急冷し、約15%の冷間圧延を施した後再結晶温度以下の温度で時効してマトリックス中に β Nb(Nb-richのNb-Zr固溶体相)を析出させる時効処理とからなる。 β 相(体心立方晶)温

度範囲から急冷するとその金属組織はマルテンサイト変態により生成した針状の α' 相(Nbを過飽和に固溶した稠密六方晶)となる。冷却速度が遅いとウイドマンステータン状のNbの固溶度の少ない α 相とマルテンサイト(α' 相)との混合組織となる。上記組織に約15%冷間圧延と再結晶温度以下での時効を施すと、針状組織あるいはウイドマンステータン組織は残留し、かつマルテンサイト中に過飽和に固溶したNbが β Nb相として析出し、硬さ及び引張強さを高める。時効温度は500℃前後、時効時間は24時間前後が最も一般的である。これ以上温度を高めても、あるいは時効時間を長くしても、過時効と呼ばれる現象により硬さ及び引張強さは低下する。

前記加工及び熱処理を施したZr-Nb合金の延びは低く、その原因は針状あるいはウイドマンステータン組織及び冷間加工組織が残留しているためである。

かかる、欠点を改良するために、溶体化処理後400℃(再結晶温度以下)約10分の中間熱処理

と10~20%の加工とを複数回繰返し各加工度の合計が断面積減少率で約70%~75%になるようにし、再結晶温度以上の温度で最終時効処理を施すことにより、平均粒径が0.1~0.5 μ mの α 相再結晶組織とする方法が提案されている(特開昭51-32412)。本方法によると6回~11回の加工工程の繰返しが必要である。ジルカロイ被覆管の製造工程あるいはチャンネルボックス板材の製造プロセスでは、冷間加工回数は2~3回が一般的であり、6~11回の冷間加工を繰返すことは実用上好ましくない。かかる加工プロセス上の困難は、400℃、約10分の熱処理では、Zr-Nb合金は軟化せず強加工が困難であることに起因している。

〔発明が解決しようとする問題点〕

本発明の目的は、ノジュラ腐食が発生せず、かつ高強度、高延性を有するジルコニウム基合金部材の製造法及びその部材を提供することにある。

〔問題を解決するための手段〕

本発明のZr-Nb-Sn-Fe合金部材の製造プ

特開昭62-182258(3)

ロセスにおいては、第1図に示すように $(\alpha + \beta)$ 相温度範囲又は β 相温度範囲から急冷する熱処理を施した後、少なくとも30%以上の冷間加工を行い、次いで、再結晶温度以上の温度で時効処理を行う。かかる熱処理により材料の金属組織は以下のように変化する。すなわち、 $(\alpha + \beta)$ 相温度範囲又は β 相温度範囲から急冷することにより前述したようにマルテンサイト組織又はウイドマンステッテン組織が得られる。しかし、その後の冷間加工及び再結晶温度以上の加熱によりそれらの組織の大部分は消失して粒状の再結晶組織が得られる。このとき、再結晶と β -Nb相の析出とが同時におこるため本発明法では β -Nbを析出させかつ微細な結晶粒を生じさせることができる。 β -Nb相の析出により硬さ及び強度が上昇し、再結晶 α 粒の生成により延性が向上する。本Zr-Nb-Sn-Fe合金は母材及び溶接部においてもその耐食性は高く、Zr-Nb二元合金のように白色腐食を発生しない。

以下に図を用いてより詳細に本発明を説明する。

される。この温度範囲から急冷すると、粒状 α 相と β -Zr相がマルテンサイト変態した α' 相となり、針状組織と α 粒との混合組織となる。 α' 相(針状組織部分)はNb、Sn及びFeを過飽和に固溶している。

上記溶体化処理を施した合金を冷間加工すると多数の転位が導入され硬化する。約60%の冷間延びが可能でありこれ以上になると割れが発生する再結晶温度以上に加熱し、歪のない α 相の核形成及び成長を促進することにより軟化させることができる。しかし、低温 α 相温度範囲では、 β -Nb相が α' 相より微細析出し、転位の運動を阻止する。その結果、材料は軟化せず、むしろ析出硬化と呼ばれる現象により硬化する。第4図は、500℃では α 相中におけるNbの固溶度が低く β -Nb相が析出することを示している。 α 相中におけるNbの固溶度は、熱処理温度の低下に伴い減少するので、低温度長時間の熱処理を施すと析出硬化が顕著になる。

第5図は725℃における平衡状態図を示す。

第2図～第5図は、Zr-Nb-Snの500℃、725℃、850℃及び940℃の各温度における3元平衡状態図を示す。合金組成としてZr-2.0wt%Nb-1.0wt%Snを考える。合金の組成は、図中に○印で示してある。この合金を940℃に加熱するとNb、Sn及びFeを固溶した β -Zr単相となる(第2図参照)。この温度から急冷すると β -Zr相はマルテンサイト変態し、Nb、Sn及びFeを過飽和に固溶した α' 相単相(稠密六方晶、針状組織)となる。冷却速度が低下するとNbの固溶量の低い α 相が放射状あるいは板状に生成したウイドマンステッテン組織となる。この組織においては微細な β -Nb相も析出する。針状 α' 相単相の組織を得る冷却速度は、約100℃/s以上であると推定される。

850℃においては、本合金は粒状のSnを固溶した α 相とSn及びNbを固溶した β -Zr相の2相となる。この $(\alpha + \beta)$ 相温度範囲の下限は約840℃であり上限は約930℃であると推定

高温 α 相温度範囲では α 相中のNb固溶量は高く725℃では β -Nb相の析出がないことがわかる。この温度で熱処理すると α' 相は歪のない粒状 α 相となり著しく軟化する。冷却過程で除冷(例えば炉中冷却)すると温度低下に伴い α 相中のNbの固溶度が低下し β -Nbが析出するので、少なくとも5℃/s以上の冷却速度で冷却する必要がある。 α 相中におけるNbの固溶度は、620℃で最大値を示し約2.5wt%である。このことから、Nbの添加量の上限は2.5wt%であることがわかる。熱処理温度がさらに高くなると α 相中のNb固溶量は低下し、 β -Zr相が生成し、そのため耐食性が劣化することが知られている。

従つて、冷間加工後再結晶温度以上でかつ β -Nb相の析出が起る温度で加熱することにより微細 α 粒の粒内及び粒界に β -Nb相が析出した金属組織を得ることができる。時効温度は450～550℃が好ましい。

本発明法により製造したZr-Nb-Sn-Fe合金は軽水炉用燃料部材、燃料被覆管、燃料スベ-

特開昭62-182258(4)

サ、燃料チャネルボックス等に好適である。

〔実施例〕

以下に本発明の実施例を説明する。

<実施例1>

第1表は溶解したインゴットの合金組成を示す。合金名NS1～NS6はNb含有量を変えて、かつSn、Fe、Oを含有する試料、及び合金名N1はSn、Feを含有しない試料である。

溶解後950℃で鍛造し、600℃で熱間圧延することにより板厚10mmの板材にした。冷間圧延により厚さ9mmとした後940℃で30分保持し水冷する溶体化処理を施した。溶体化処理材に40%の冷間圧延を行い、その後460℃、20時間加熱する時効処理を施した。時効処理後の組織はいずれも微細なα粒と数100～数1000Åのβ-Nb析出相、及びZrFe₃金属間化合物相から成る金属組織を呈していた。合金N1のみは溶体化処理後12%の冷間圧延と460℃、20時間の時効処理を行った。

第1表

合金名	合金組成 (wt%)				
	Nb	Sn	Fe	O (ppm)	Zr
NS1	2.5	1.0	0.5	1210	bal
NS2	2.5	1.0	0.2	980	-
NS3	2.0	1.0	0.5	1100	-
NS4	1.5	1.0	0.5	1310	-
NS5	1.0	1.0	0.5	1050	-
NS6	0.2	1.5	0.2	1560	-
N1	2.5	-	-	1230	-

第2表

合金名	300℃			室温		
	σ _s	σ _{0.2}	ε	σ _s	σ _{0.2}	ε
NS1	65.4	50.7	20.1	88.4	75.4	19.8
NS2	65.1	50.8	19.7	87.6	74.7	18.6
NS3	58.9	45.9	22.5	78.7	61.2	19.8
NS4	48.4	33.6	31.0	63.4	44.3	28.1
NS5	40.5	27.3	40.1	59.8	43.8	31.9
NS6	32.8	20.5	41.2	59.9	44.1	32.0
N1	64.5	49.4	16.1	87.1	73.1	11.6
本発明法				従来法		

σ_s: 引張強さ (kg/mm²), σ_{0.2}: 0.2% 耐力 (kg/mm²), ε: 伸び (%)

第2表は各試料から引張試験片を切り出して、室温及び300℃での引張特性を調べた結果を示す。

本発明の製造法に基づいて加工及び熱処理を施した試験片の引張特性は、従来法のものに比べて強度は余り変わらないが、伸びは増加している。NS1～NS6合金を比較すると、Nb含有量が減少すると強度は低下し、伸びは高くなる傾向にある。

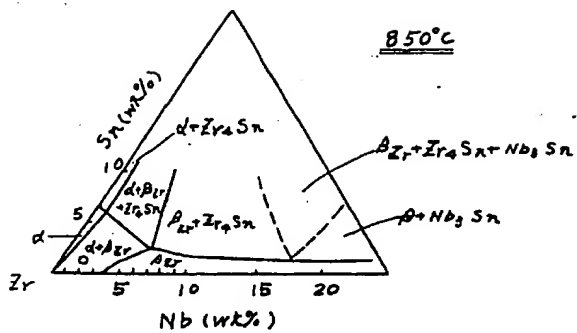
以上の結果より、Nb含有量を2.0～2.5wt%とすることにより高強度、高延性の部材、Nb含有量を0.2～1.5wt%とすることによりジルカロイと同等の延性を有する部材を本発明法により製造することが可能である。

<実施例2>

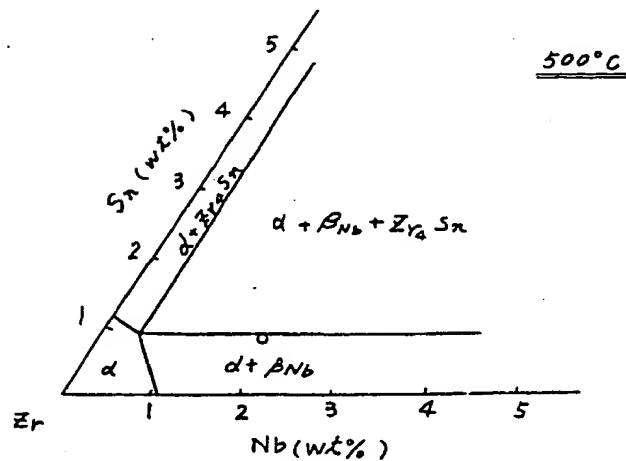
実施例1で示した合金板材から、腐食試験片を切り出し、400℃、105kg・f/cm²の水蒸気中で2000時間保持する腐食試験を行った。その結果、Sn及びFeを含まないNS1合金板材表面には白色全面腐食が発生したのに対し、NS1～

特開昭 62-182258 (6)

第 3 図



第 4 図



第 5 図

